

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02077442  
PUBLICATION DATE : 16-03-90

APPLICATION DATE : 14-09-88  
APPLICATION NUMBER : 63230863

APPLICANT : SHOWA DENKO KK;

INVENTOR : IWASAKI KUNIO;

INT.CL. : C08K 3/04 C08K 7/02

TITLE : ELECTRICALLY CONDUCTIVE THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an electrically conductive thermoplastic resin composition having retained mechanical strength and surface smoothness and excellent electromagnetic wave shielding properties and electrostatic prevention by blending a thermoplastic resin with a specific amount of carbon black or graphite powder and carbon fiber produced by vapor phase method.

CONSTITUTION: The aimed resin composition obtained by blending a thermoplastic resin (e.g., polyolefin resin or styrene based resin) with (A) A<sub>1</sub>: 5-20wt.% carbon black (e.g., acetylene black or channel black) or graphite (e.g., natural graphite) and A<sub>2</sub>: 1-40wt.% vapor phase method-manufactured carbon fiber, produced by substrate method or floating method and having preferably 0.1-1 $\mu$ m diameter and preferably 0.1-1 $\mu$ m length or (B) B<sub>1</sub>: 0.5-5wt.% electrically conductive carbon black (e.g., super conductive furnace or conductive furnace) and B<sub>2</sub>: 1-30wt.% vapor phase carbon fiber similar to the component A<sub>2</sub>.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-77442

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)3月16日

C 08 K 3/04  
7/02

KAB  
KCJ

6770-4 J  
6770-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 導電性熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-230863

⑰ 出 願 昭63(1988)9月14日

⑱ 発 明 者 岩 崎 邦 夫 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所  
内

⑲ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号

⑳ 代 理 人 弁理士 寺 田 寛

明 細 書

1 発明の名称

導電性熱可塑性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

(1) 5. 0~20. 0重量%のカーボンブラックと1. 0~40重量%の気相法炭素繊維を含む熱可塑性樹脂からなる導電性熱可塑性樹脂組成物。

(2) 0. 5~5. 0重量%の導電性カーボンブラックと1. 0~30重量%の気相法炭素繊維を含む熱可塑性樹脂からなる導電性熱可塑性樹脂組成物。

(3) 5. 0~20重量%の黒鉛粉末と1. 0~40重量%の気相法炭素繊維を含む熱可塑性樹脂からなる導電性熱可塑性樹脂組成物。

(4) 導電性カーボンブラックがスーパー・コンダクティブ・ファーンズ(S. C. F)、コンダクティブ・ファーンズ(C. F)およびエクストラ・コンダクティブ・ファーンズ(X. C. F)から選ばれた少くとも1種のカーボンブラックである特許請求の範囲第2項記載の導電性熱可塑性

樹脂組成物。

3 発明の具体的な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電磁波遮蔽、静電防止に優れた導電性熱可塑性樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

熱可塑性樹脂にPAN系、又はビッチ系の炭素繊維あるいは、カーボンブラック、または黒鉛を均一に分散させて導電性を付与することは知られている。

しかしながらPAN系、又はビッチ系の炭素繊維を熱可塑性樹脂に配合すると機械的強度の低下はあまり見られないが表面の平滑さに問題が有り、再現性のある固有抵抗値を樹脂組成物に付与しにくい。又一方、カーボンブラック、あるいは黒鉛を熱可塑性樹脂に配合すると、表面の平滑さは問題ないが機械的強度を低下させる。

更には、カーボンブラックあるいは黒鉛の単独配合により、導電性を付与した樹脂組成物の最大の欠点は再現性のある固有抵抗値を樹脂組成物に

付与しにくい点である

(発明が解決しようとする課題)

カーボンブラックあるいは、黒鉛を例えば40重量%程度以上の高充填率で配合すると所望の高い導電率は得られるが、かかる高充填率水準での配合は、機械的強度の低下をもたらすのみならず、該水準を超えた量に見合う導電性の向上はみられない。

また、熱可塑性樹脂にカーボンブラックあるいは黒鉛と、PAN系、又はビッチ系の炭素繊維を配合すると、成形品の表面平滑性を害する欠点を有する。

本発明の目的は、機械的強度及び表面平滑性に優れ、かつ高い導電性を持つ電磁波遮蔽、静電防止の効果のある導電性熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、上記の目的を達成するために鋭意研究した結果、熱可塑性樹脂に所定量のカーボンブラックあるいは黒鉛粉末又は、導電性カーボン

エクストラ・コンダクティブ・ファーネス(X.C.F)等を挙げることができ、これらの1種、又は2種以上を用いることもできる。

カーボンブラック、導電性カーボンブラック、黒鉛の形状は、分散性、流動性を向上させるために粒径の小さなもの、またストラクチュアの発達したものをを用いることが好ましく、導電性カーボンブラックでは例えばファーネスブラックの1種である、ケッチエンブラックが特に好ましい。

カーボンブラックまたは黒鉛の配合量は、導電性の付与、機械的特性の向上等から組成物中5.0～20.0重量%の範囲内であり、導電性カーボンブラックの配合量は組成物中0.5～5.0重量%の範囲内である。前記配合量がそれぞれ5.0重量%、0.5重量%未満では、樹脂中で導電性を付与出来るほどの凝集構造が構成されず、導電性を向上させることはできない。

一方、それぞれ20重量%、5.0重量%を超えて使用すると電気的特性は向上するが、機械的特性の低下の傾向が著しくなる。本発明の目的は、

ブラックと気相法炭素繊維を配合することにより、機械的強度および表面平滑性を保持し、しかも所望の導電性を安定して発現する成形品を、得ることを発見して本件発明を完成した。

即ち本件発明の要旨は、5.0～20.0重量%のカーボンブラックまたは黒鉛粉末と1.0～40重量%の気相法炭素繊維を含む熱可塑性樹脂からなる、導電性熱可塑性樹脂組成物及び、0.5～5.0重量%の導電性カーボンブラックと1.0～30重量%の気相法炭素繊維を含む熱可塑性樹脂からなる、導電性熱可塑性樹脂組成物にある。以下、本発明を詳しく説明する。

本発明で使用されるカーボンブラック、黒鉛としては、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、天然黒鉛、人造黒鉛等を挙げることができ、これらの1種、または2種以上を用いることもできる。

また導電性カーボンブラックとしてはスーパー・コンダクティブ・ファーネス(S.C.F)、コンダクティブ・ファーネス(C.F)、および

該限界量を超えずに電気的特性の優れた組成物を得るところにある。

本発明においてはカーボンブラックは通常のものの外、導電性カーボンブラックが使用されるが、後者は導電性が高いので、少量でも電気的特性の向上がはかれるのでより好ましい。

導電性カーボンブラックの添加量の上限が低いのは、少量の配合量の添加でも通常のカーボンブラックにみられる無定形構造ゆえに導電性の極めて劣るカーボンブラックとは異なり、表面層がグラフアイト構造を有すること、および凝集構造が発達していることによる電流の伝播が良好なことの理由による。

本発明に使用される気相法炭素繊維は、基板法、浮遊法、のいずれによって製造された気相法炭素繊維も用いることができる。例えば特開昭60-27700号、特開昭62-78217号に記載された炭素繊維を挙げることが出来る。

またこれらの方法で作られた炭素繊維で200℃以上のような高温で処理した繊維も含まれる。

本発明に用いられる気相法炭素繊維は直径0.1～1 $\mu$ m、長さ1.0 $\mu$ m～1.0mmが好ましい。

カーボンブラック又は、黒鉛と併用される気相法炭素繊維の配合量は、目標とする導電性の程度に応じて、組成物中1.0～40重量%の範囲、導電性カーボンブラックの場合は、0～30重量%の範囲である。

この配合量が1.0重量%未満では、樹脂中で導電性が付与できる程度の凝集構造が形成されず、したがってカーボンブラック、導電性カーボンブラックとの併用効果が殆ど期待できない。

他方配合量がそれぞれ、上限である40重量%、30重量%をこえると、気相法炭素繊維と樹脂のみでは溶融時の流動性はよいが、カーボンブラック、黒鉛、導電性カーボンブラックと併用することにより、流動性は悪くなり成形することが困難となる。又、これらの上限値を超えて高充填率で配合しても、高い導電率は維持するが、かかる高充填率水準で配合しても、該水準を超えた量に見

を配合する方法は任意であって、前3者を例えば、バンバリーミキサー、ニーダー、ヘンシエルミキサー等の適宜のブレンダーを用いて、常法により均一に混練する混合法を自由に採用することができる。

本発明は、熱可塑性樹脂中にカーボンブラック等と、気相法炭素繊維を配合することにより表面平滑性に優れ、導電性の大きな成形物としたものであるがその理由は次のように考えられる。

それは、気相法炭素繊維の特質である

(イ) アスペクト比が大きい。

(ロ) 繊維が微細なため成形物中での凝集構造が発達しやすい。

(ハ) 表面積が大である。

等の導電性に寄与する諸特性が相乗して、電流の伝播が良好となり、カーボンブラック等と気相法炭素繊維の配合による、当該組成物の導電性の向上に寄与するものと考えられる。以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

(実施例1及び比較例1)

合う導電性の向上はみられない。

本発明に使用する熱可塑性樹脂としては、基本的に限定されるものではなく、成形分野で使用される樹脂を有効に用いることができ、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン、ABS、AS樹脂等のスチレン系樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12等のポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリアセタール、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン等のエンジニアリングプラスチック等である。

これらの熱可塑性樹脂については、その1種のみを使用できるほか2種以上の組合せとして使用することもでき、またこの種の熱可塑性樹脂について、通常使用される種々の添加剤、たとえば潤滑剤、可塑剤、安定剤等が予め配合されているものであってもよい。

熱可塑性樹脂に、カーボンブラック、導電性カーボンブラック、又は、黒鉛及び気相法炭素繊維

ポリプロピレン樹脂(昭和電工(株)製SMA410)、カーボンブラック(電気化学工業(株)製デンカブラック)、気相法炭素繊維(フエロセンを触媒としベンゼンを原料として浮遊法で生成したもの)を、第1表に示す割合で配合し溶融混練してペレットを得た。気相法炭素繊維は大部分直径0.1～1 $\mu$ m、長さ1 $\mu$ m～2mmのものである。

次いで、得られたペレットを通常行なわれているポリプロピレン樹脂の成形条件で成形した。得られた各テストピースについて、三菱油化(株)の表面抵抗計を用いて電気的性質を測定した。その結果を比較例と共に第1表に示す。

第1表に示した体積固有抵抗値からも明かなように、カーボンブラックと気相法炭素繊維の併用により優れた導電性と、成形性が得られた。また実施例(1-1～1-3)はいずれも表面平滑性は良好であった。

(実施例2及び比較例2)

実施例1のカーボンブラックに代わって、黒鉛

特開平2-77442(4)

樹脂（昭和電工（株）製UFG-2）を第2表に示す割合で配合した以外は、実施例1と同じ条件でポリプロピレン樹脂の成形物を得た。

得られた各テストピースについて、三菱油化（株）の表面抵抗形を用いて電気的特性を測定した。その結果を比較例と共に第2表に示す。

又、表に示した体積固有抵抗値からも明らかなように、炭素と気相法炭素繊維の併用により優れた導電性が得られた。また実施例（2-1～2-3）はいずれも表面平滑性は良好であった。

（実施例3～4及び比較例3～8）

ポリプロピレン樹脂（昭和電工（株）製SMA）に、ケッチエンブラック（ライオンアクロニウム、ケッチエンブラック600JD）、気相法炭素繊維（フェロセンを触媒としベンゼンを溶媒として浮遊法で生成した前記と同じものを、表1に示す割合で配合し溶解混練してペレットを得た。次いで、得られたペレットを通常行なわれているポリプロピレン樹脂の成形条件で成形した。

得られた各テストピースについて、三菱油化（株）の表面抵抗形を用いて電気的特性を測定した。

その結果を比較例とともに第3表に示す。

第3表に示した体積固有抵抗値、成形性からも明らかなように、ケッチエンブラックと気相法炭素繊維の併用により優れた導電性と、成形性が得られた。また実施例3～8はいずれも表面平滑性は良好であった。

（発明の効果）

本発明によれば成形品の機械的強度が高く表面の平滑性に優れしかも任意の導電性を再現し得る樹脂組成物を提供することができ、その工業的価値は大である。

（以下余白）

第 1 表

|        | ポリプロ<br>ピレン<br>(重量%) | カーボン<br>ブラック<br>(重量%) | 気相法<br>炭素繊維<br>(重量%) | 体積固有<br>抵抗値<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) |
|--------|----------------------|-----------------------|----------------------|---|
| 実施例1-1 | 85                   | 10                    | 5                    | 4.0E+3                                      |
| 実施例1-2 | 80                   | 10                    | 10                   | 1.9E+2                                      |
| 実施例1-3 | 70                   | 20                    | 10                   | 6.0E+1                                      |
| 比較例1-1 | 90                   | 10                    | 0                    | 8.0E+8                                      |
| 比較例1-2 | 80                   | 20                    | 0                    | 5.0E+4                                      |
| 比較例1-3 | 70                   | 30                    | 0                    | 9.0E+2                                      |

第 2 表

|        | ポリプロ<br>ピレン<br>(重量%) | 黒鉛 微粉<br>UFG-2<br>(重量%) | 気相法<br>炭素繊維<br>(重量%) | 体積固有<br>抵抗値<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) |
|--------|----------------------|-------------------------|----------------------|---|
| 実施例2-1 | 80                   | 10                      | 10                   | 1.6E+2                                      |
| 実施例2-2 | 70                   | 20                      | 10                   | 1.2E+1                                      |
| 比較例2-1 | 90                   | 10                      | 0                    | 2.6E+8                                      |
| 比較例2-2 | 80                   | 20                      | 0                    | 4.6E+4                                      |
| 比較例2-3 | 70                   | 30                      | 0                    | 2.0E+3                                      |

特開平2-77442(5)

第 3 表

|       | ポリプロピレン<br>(重量%) | ケッチェンブラック<br>600JD<br>(重量%) | 気相法炭素繊維<br>(重量%) | 体積固有抵抗値<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 成形性<br>混練性 |
|-------|------------------|-----------------------------|------------------|---|------------|
| 実施例 3 | 92               | 3                           | 5                | $8.2 \text{E} + 0$                      | 良好         |
| 実施例 4 | 87               | 3                           | 10               | $2.8 \text{E} + 0$                      | 良好         |
| 実施例 5 | 82               | 3                           | 15               | $1.6 \text{E} + 0$                      | 良好         |
| 実施例 6 | 90               | 5                           | 5                | $3.5 \text{E} + 0$                      | 良好         |
| 実施例 7 | 85               | 5                           | 10               | $1.6 \text{E} + 0$                      | 良好         |
| 実施例 8 | 80               | 5                           | 15               | $1.0 \text{E} + 0$                      | 良好         |
| 比較例 3 | 95               | 0                           | 5                | $3.5 \text{E} + 3$                      | 良好         |
| 比較例 4 | 85               | 0                           | 15               | $4.2 \text{E} + 0$                      | 良好         |
| 比較例 5 | 70               | 0                           | 30               | $6.0 \text{E} - 1$                      | 良好         |
| 比較例 6 | 60               | 0                           | 40               | $2.8 \text{E} - 1$                      | 良好         |
| 比較例 7 | 85               | 15                          | 0                | $7.1 \text{E} - 1$                      | 悪          |
| 比較例 8 | 80               | 20                          | 0                | $3.7 \text{E} - 1$                      | 悪          |

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁理士 寺田 寛